

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-261639

⑬ Int. Cl.⁴B 22 C 1/22
C 08 G 8/08

識別記号

庁内整理番号

B-6689-4E
6946-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物

⑯ 特 願 昭59-115597

⑰ 出 願 昭59(1984)6月7日

⑱ 発 明 者 大 塚 新 次 郎 千葉県荻台町641-5
 ⑱ 発 明 者 秋 葉 正 人 茂原市早野671
 ⑱ 発 明 者 国 友 秀 夫 千葉県稲毛海岸3-3-11-305
 ⑱ 発 明 者 松 浦 忠 義 市原市辰巳台東4丁目4
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物

2. 特許請求の範囲

反応用触媒としてアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属系化合物を用い、フェノール類とアルデヒド類とを1:1.15~1.65なるモル比で用い、しかも得られる生成樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%のビスフェノールFをも用いて硬化せしめて得られるビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を必須の成分として含んで成り、かつ不飽和分が55~85重量%で、25℃における粘度が150センチポイズ以下なる鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物に関し、さらに詳細には、ビスフェノールFで変性された特定の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を必須の成分として含んで成る、高強度の自硬性結合剤組成物に関する。

鋳造物ないしは鋳型品をつくるさいに用いられる鋳型は鋳物砂を主材とする骨材物質に所望量の結合剤を混合させ、灰いでそれを硬化せしめることによって得られる。

ところで、かかる結合剤の一般的な要求特性として、まず高強度のものであることが挙げられるのは言うまでもない。

高強度を有するものでさえあれば、作業上に多少のバラツキがあったとしても、安定して目的に合致した鋳型が得られるし、結合剤の使用量をも低減させることができるから経済的でさえある。

こうした鋳型などの高強度化を達成するには、結合剤に對して砂への濡れ性をよくするべき措置が講じられ、それが肝要なことであるが、そのためには、できるだけ初期の縮合物であって、かつ低粘度物であるべきことが必要である。

しかしながら、初期縮合物というものは潤して遊離ホルマリン量が多かったり、遊離フェノールの含有率が高かったりして、高強度のものでありながら臭気が強しくて、作業環境上、好ましいものとは言えず、おのずと二律背反の関係にあるこうした強度と臭気などのバランスをはかるべく、結合剤樹脂を設計せざるを得ないのが一般的である。

ところが、こうした強度と臭気などとのバランスが完全にとれた結合剤は、目下の処、見出されていないというのが現状である。

特開明60-261639(2)

しかるに、本発明者は当該低臭性能と強度性能とのバランス化の上において設計され、通常市販されている酸硬化型自硬化フェノール樹脂結合剤の強度性能をさらに向上せしめるべく鋭意検討を進めた結果、ビスフェノールFで変性されたこの種のフェノール樹脂結合剤が樹脂結型の大腸な強度向上化を果し得ることを見出して、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は必須の成分として、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属化合物触媒の存在下にフェノール類とホルムアルデヒド類とを1:1.15~1.65なるモル比で用い、しかも得られる生成樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%のビスフェノールFをも用いて変性せしめて得られるビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・アルデヒド系樹脂初期縮合物を含んで成り、かつ不揮発分が55~85重量%で、25℃における粘度が150センチポイズ(cps)以下なる樹脂結型用自硬化結合剤組成物を提供するものであり、ほぼ通常の自硬化結合剤用の樹脂設計に従ったレゾール型フェノール系樹脂初期縮合物を本発明の対象とし、当該樹脂初期縮合物をビスフェノールFという特定の二核体化合物で変性せしめることによって、得られる目的結合剤組成物の不揮発分(NV)および粘度が上記された如き特定の範囲内にある酸硬化に

- 3 -

成分たる、ビスフェノール変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物を調製するには、次の如き種々の方法が考えられる。

すなわち、①初期反応開始時にビスフェノールFをも同時に加えて常法に従って各原料を反応せしめる方法、②常法に従って反応を進め、反応途中からビスフェノールFを加え、部分的に反応せしめる方法や、③常法に従って反応を進めたのち、反応終点においてビスフェノールFを加え、殆ど反応させないという方法などがある。

これらのうち、上記③なる方法による場合は実質的に反応が進行していないので、他に混合されているにすぎない程度のものであるが、変性効果も大きく、しかも反応制御も簡単であることから、最も好ましいのは上記③なる方法であると云える。

かかるビスフェノールFの変性は、得られる結合剤生成物、つまりビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物を基準として3~15重量%、好ましくは5~10重量%なる範囲内が適当である。

かかる変性のために用いられるビスフェノールFの使用量が3重量%未満である場合には、変性の効果が顕著ではなくなるし、逆に15重量%を超える場合には、単なる夾

- 5 -

通した、強度性能と低臭性能とのバランスがとれ、しかも強度が一段と高められた結合剤組成物を提供するものである。

ここにおいて、まず、フェノール類とアルデヒド類とのモル比は、通常1:1.15~1:1.65なる範囲内であり、好ましくは1:1.30~1:1.55なる範囲内である。

フェノール類としてはフェノールが最も好ましいが、レゾルシン、キシレノールまたはクレゾールの如き他のフェノール類で一部置き換えてもよいし、アルデヒド類としてはホルムアルデヒドが最も好ましいが、アセトアルデヒドまたはグリオキザールの如き他のアルデヒド類で一部置き換えてもよいことは勿論である。

次に、前記した反応用触媒としてはナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属、またはカルシウムもしくはバリウムなどのアルカリ土類金属のそれぞれの醇化物、水酸化物ないしは弱酸塩などが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合物として用いられるし、これらアルカリ金属とアルカリ土類金属との両系にまたがる化合物であってもよいことは勿論である。

そして、これらの反応触媒は反応の終了後に中和されて失効(失活)されるのが一般的である。

以上のような各原料を用いて本発明組成物の必須結合剤

- 4 -

組成物として作用するためか、効果は随時的に減少し弱くなるので、いずれも好ましくない。

このようにして得られるビスフェノールF変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物の不揮発分としては55~75重量%なる範囲内が適当であり、また当該縮合物の25℃における粘度としては150 cps以下が適当である。

かくして得られる本発明組成物は、いわば酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物と未反応のビスフェノールFとの混合物であり、これらの両成分の相乗効果によって前述した如き本発明の目的が達成されるが、本発明組成物にはキシレンスルホン酸もしくはベンゼンスルホン酸の如き有機酸または硫酸の如き無機酸のような酸硬化剤などを含めることができる。

本発明組成物は繊維、鑄鉄、ラクタイル鑄鉄やアルミニウムまたは銅などの各種合金用の樹脂結型の調製に用いられる。

次に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

実施例1

フェノールの470部、ビスフェノールFの116部お

- 6 -

時間 60-261639(3)

よび4.2%ホルマリンの5.3.5部を、温度計、冷却器および攪拌機を備えたフラスコに仕込み、反応用触媒として48%水酸化カリウム水溶液の2.3.5部を加え、1時間かけて80°Cに昇温させ、同温度における水相側能(水トランス)が50.0%に達するまで反応せしめて直ちに冷却し、次いで7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHが6.5~7.0となるように中和し、しかるのち真空蒸留せしめて、N.V.が6.8.5%で、粘度が1.10 cpsなる、ビスフェノールA変性のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂初縮合物溶液を得た。

この出射初期縮合物のビスフェノールド変換率は10%であり、当該縮合物の水希釈能は100%であり、かつ遊離ホルマリン分は0.3%であった。

实施例 2

フェノールの47.0部および42.4%ホルマリンの58.6部を濃度計、冷却器および攪拌機付きフラスコに仕込み、4.8%水酸化カリウム水溶液の23.5部を加え、1時間を要して徐々に80℃まで昇温させ、同温度における水希釈能が30.0%になるまで反転せしめて直ちに冷却し、次いで7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHを6.5~7.0となるよう中和し、しかるのち真空蒸留せしめた。

次いで得られた酸硬化型ビスフェノール・ホルムアルデ

- 3 -

かくして得られた樹脂液の特性値はN Vが70.0%、粘度が75 cps、遊離ホルマリン分は0.2%で、かつ水希釈能が180%であった。

比例 1

ビスフェノールFの使用量を一切欠如し、80度における水蒸気圧を280%とし、かつ70%パラトルエンスルホン酸によりpH7.0に中和させるように変更した以外は、実験例1と同様にして対照用の樹脂組成物を得た。

かくして得られた樹脂組成物は NV が 70.0%で、かつ粘度が 120 cps なる樹脂熔液であり、またこの樹脂の遊離ホルマリン分は 0.5%で、かつ水添反応は 200%であった。

比较例 2

ビスフェノールPを混合せしめる工程を全く欠如した以外、実施例3と同様にして、未変性の酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド樹脂樹脂初期縮合物を得た。

この対照用樹脂溶液のNVは6.91%、粘度は110 cpa、遊離ホルマリン分は0.5%で、かつ水消滅能は220%であった。

以上の各実施例および比較例で得られたそれぞれの樹脂組成物についての性能評価を、線物結型用酸酐化型自凝性

ヒト系樹脂初期縮合物に、メタノールで70%濃度となるように溶解させたビスフェノールA溶液を、この樹脂初期縮合物を基準として固形分換算で10%となる割合で混合せしめて樹脂液とした。

ここに得られた樹脂液、つまりビスフェノールP炭性の
 酸硬化型フェノール-ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物
 溶液の性状値はN.V.が58.0%、粘度が30 cps、遊離ホ
 ルマリン分が0.3%であり、かつ水希釈能は100%であ
 った。

实施例 3

フェノールの4.70部および4.2%ホルマリンの4.82部を、溫度計、冷却器および攪拌機を付したフラスコに仕込み、水酸化バリウム1.8.8部を加え、1時間に亘って徐々に80℃まで昇温させ、次いで同温度での水素置換が30.0%となるまで反応せしめ、しかるのち冷却し、7.0%パラトルエンスルホン酸水溶液でpHを6.5~7.9となるように中和せしめ、次いで真空蒸留せしめて酸硬化型フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂初期縮合物溶液を得た。

しかるのち、この樹脂溶液に対して固形分換算で10%なる割合の、メタノールで70%濃度となるように溶解されたビスフェノールF溶液を混合せしめて樹脂液、つまり本発明樹脂物を得た。

- 8 -

結合剤としての適性を知るために、次のような方法で比較検討した熱を、第1表にまとめて示す。

すなわち、90 rpm なる小型多腕式ミキサーにフリーマントル新砂の3000部を入れ、酸硬化剤として80%パラトルエンスルホン酸メタノール溶液の9.6部（50%対樹脂）を加えて45秒間混練せしめ、次いでそれぞれの樹脂組成物の24部（0.8%対砂）を加えて更に45秒間混練せしめ、直ちに直径が50mmで高さ50mmなるポリ塩化ビニール製の割型に各別に手込めにて型込めして液型せしめ、かかる型込めから0.5時間後、1.0時間後、2.0時間後、5.0時間後および24時間後において、それぞれ測定直前に脱型させて測定したのが素態における圧縮強度であり、また上掲の如く各樹脂組成物を各別に混練したのち10分間放置してから手込めにて液型せしめ、かかる手込めから24時間後に脱型させて測定したのが可変強度である。

- 10 -

特開昭60-261639(4)

第 1 表

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
常 態 圧 縮 強 度 (kg/cm ²)	0.5時間後	12.1	13.8	14.6	5.9	7.3
	1.0 "	18.9	20.5	22.4	12.1	16.3
	3.0 "	22.5	23.7	24.0	16.7	20.2
	5.0 "	29.5	32.1	34.5	23.4	26.5
	24 "	40.5	42.3	44.1	34.0	36.1
可 使 強 度 (kg/cm ²)		10.3	9.6	8.9	7.9	7.0

注) 試験条件: 20℃×20℃×65%R. H.

これらの結果からも明らかなように、本発明の組成物は従来の無変性フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂に比して、自硬性誘型用結合剤に適用した場合に、初期強度（立ち上り強度）が良好で、つまり初期における強度が優れて、しかも最終強度（24時間後の強度）が非常に高く、加えて作業性にすぐれた結合剤であることが知れる。

代理人 弁理士 高 橋 野 利

昭 62. 10. 29 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 59 年特許願第 115597 号(特開 昭
60-261639 号、昭和 60 年 12 月 24 日
発行 公開特許公報 60-2617 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (2)

昭和 62 年 7 月 24 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 115597 号

2. 発明の名称

鋳物鋳型用自硬性結合剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(286) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

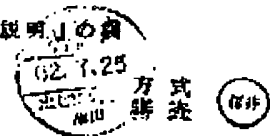
大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の項



Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
B22C 1/32 C08G 8/08		B-6977-48 6561-4J

6. 補正の内容

- (1) 第6頁1～2行目にかけての記載を次のよ
うに訂正する。

「補物として作用するためか、効果は段々と
劣ってくることになるので、いずれも好まし
くない。」

- (2) 同頁15行目の記載を次のように訂正する。

「本発明組成物は銅鋼、鋳鉄、ダクタイル
鋳鉄やアルミニウム」

以 上